

5、

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-313074

(P2001-313074A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-128368 (P2000-128368)

(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 天野倉 仁

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 園部 宏幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100086494

弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル状イオン伝導性電解質並びにそれを用いた電池及び電気化学的デバイス

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度が高く外部応力に対する形状維持性、温度変化に対する耐性及びイオン伝導性に優れ、短時間で形成できるゲル状イオン伝導性電解質並びに薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスを提供する。

【解決手段】 (A) カーボネート基を有するポリウレタン及び (B) 電解液を含むゲル状イオン伝導性電解質並びにそれを用いた電気化学的デバイス及び電池。

Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) カーボネート基を有するポリウレタン及び (B) 電解液を含むことを特徴とするゲル状イオン伝導性電解質。

【請求項 2】 (A) 成分が、分子内に少なくとも 2 つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物と分子内に少なくとも 2 つ以上のイソシアネート基を有する化合物とを反応させて得られる化合物である請求項 1 記載のゲル状イオン伝導性電解質。

【請求項 3】 分子内に少なくとも 2 つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物がポリカーボネートジオールである請求項 2 記載のゲル状イオン伝導性電解質。

【請求項 4】 (B) 成分が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  からなる群から選択された少なくとも 1 種以上の電解質塩を含む電解液である請求項 1、2 又は 3 記載のゲル状イオン伝導性電解質。

【請求項 5】 (B) 成分が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群から選択された少なくとも 1 種以上の液体溶媒を含む電解液である請求項 1、2、3 又は 4 記載のゲル状イオン伝導性電解質。

【請求項 6】 エチレン性不飽和結合を分子内に 1 個以上有する光重合性化合物を含有してなる請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のゲル状イオン伝導性電解質。

【請求項 7】 光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有してなる請求項 6 記載のゲル状イオン伝導性電解質。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載のゲル状イオン伝導性電解質を用いた電気化学的デバイス。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載のゲル状イオン伝導性電解質を用いた電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゲル状イオン伝導性電解質並びにそれを用いた電池及び電気化学的デバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は、3V 以上の高電圧が得られ、かつ、軽量及び高容量であるため、携帯電話、パソコン等の電子機器に使用されている。このリチウム二次電池は、正極及び負極間のイオン移動体として貫通孔をもつ多孔質高分子セパレーターに電解質塩を非水系有機溶媒に溶かした電解液を含浸させた形態が用いられており、電解質の漏出を防ぐため、電池構造全体を重厚な金属容器でパッケージされている。

【0003】一方、固体電解質をイオン移動媒体として構成した固体電池は、液漏れがないため電池の信頼性、

安全性が向上するとともに、薄膜化や積層形成、パッケージの簡略化、軽量化に期待されている。特にイオン伝導性高分子化合物を用いた高分子電解質は、加工柔軟性を有するため、電池との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができる等好ましい性質を有すると期待されている。

【0004】このような高分子固体電解質の試みとしては、P. V. Wright によりポリエチレンオキサイドの電解質塩複合体が *British Polymer Journal*、7, p319 (1975) に報告されて以来、ポリエチレングルコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンエーテル系材料をはじめポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリホスファゼン、ポリシロキサン等を用いた高分子固体電解質が研究されている。

【0005】しかし、高分子固体電解質を用いて構成した電池は、有機溶媒からなる電解液を用いた場合と比べて、充放電電流密度が限定され、電気容量が小さいなどの課題を有している。その理由は、高分子固体電解質自身のバルク抵抗が有機溶媒からなる電解液と比べて大きく、かつ高分子固体電解質と電極材料との界面における界面抵抗が大きいためであると推察できる。

【0006】そのため、より電解液に近い状態を形成させることでイオン伝導度を向上させようとする試みが種々提案されている。例えば、米国特許第 5296318 号明細書には、高分子中に溶媒を大量に含有させたものはハイブリッド電解質として液体と固体との中間的な性質を有し、高いイオン伝導度を得ることができるということが記載されている。

【0007】しかしながら、上述した高分子電解質は、単にイオン伝導率を向上させることはできたが、外部応力に対する形状維持性、すなわち機械的強度が損なわれるといった問題があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、機械的強度が高く外部応力に対する形状維持性に優れるゲル状イオン伝導性電解質を提供することであり、このような電解質は、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスに好適に用いられる。

【0009】本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに機械的強度に優れるゲル状イオン伝導性電解質を提供することであり、このような電解質は、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスに好適に用いられる。

【0010】本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、温度変化に対する耐性に優れるゲル状イオン伝導性電解質を提供することであり、このような電解質は、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優

れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスに好適に用いられる。

【0011】本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、イオン伝導性に優れるゲル状イオン伝導性電解質を提供することであり、このような電解質は、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスに好適に用いられる。

【0012】本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性に優れるゲル状イオン伝導性電解質を提供することであり、このような電解質は、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスに好適に用いられる。

【0013】本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに機械的強度に優れるゲル状イオン伝導性電解質を提供することであり、このような電解質は、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスに好適に用いられる。

【0014】本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、短時間で形成できるゲル状イオン伝導性電解質を提供することであり、このような電解質は、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスに好適に用いられる。

【0015】本発明の他の目的は、短時間で形成できるゲル状イオン伝導性電解質を用いた、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能な電池及び電気化学的デバイスを提供することにある。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) カーボネート基を有するポリウレタン及び (B) 電解液を含むことを特徴とするゲル状イオン伝導性電解質に関する。

【0017】また、本発明は、(A) 成分が、分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物と分子内に少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物とを反応させて得られる化合物である上記ゲル状イオン伝導性組電解質に関する。

【0018】また、本発明は、分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物がポリカーボネートジオールである上記ゲル状イオン伝導性組電解質に関する。

【0019】また、本発明は、(B) 成分が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  からなる群から選択された少なくとも1種以上の電解質塩を含む電解液である上記ゲル状イオン伝導性電解質に関する。

【0020】また、本発明は、(B) 成分が、エチレン

カーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群から選択された少なくとも1種以上の液体溶媒を含む電解液である上記ゲル状イオン伝導性電解質に関する。

【0021】また、本発明は、エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する光重合性組成物を含有してなる上記ゲル状イオン伝導性電解質に関する。

【0022】また、本発明は、光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有してなる上記ゲル状イオン伝導性電解質に関する。

【0023】また、本発明は、これらのゲル状イオン伝導性電解質を用いた電池及び電気化学的デバイスに関する。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0025】本発明のゲル状イオン伝導性電解質は、主要構成成分として (A) 成分であるカーボネート基を有するポリウレタン及び (B) 成分である電解液から成っている。

【0026】本発明における (A) 成分であるカーボネート基を有するポリウレタンとしては、通常のポリウレタンの合成から得られるものであれば特に制限はないが、例えば、分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物と分子内に少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物との反応によって得られる化合物が好ましく用いられる。

【0027】本発明における分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物としては、特に制限はないが、ポリカーボネートジオールが好ましく用いられ、例えば、ダイセル化学工業社の PLACCEL CD シリーズが挙げられ、品種や性状によって CD-205、CD-208、CD-210、CD-220、CD-205PL、CD-208PL、CD-210PL、CD-220PL、CD-205HL、CD-208HL、CD-210HL、CD-220HL が挙げられる。

【0028】また、分子内に少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、キシリレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートなどが挙げられる。

【0029】また、分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物と分子内に少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物とを反応させる際に、分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物の一部を分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネ

ート基を持たない化合物に代えて反応させることもできる。分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を持たない化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-又は1, 3-プロピレングリコール、1, 3-, 1, 4-又は2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。これらの配合割合は分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつカーボネート基を有する化合物に対して好ましくは0. 1~10重量%、より好ましくは0. 1~5重量%である。

【0030】水酸基とイソシアネートとの反応に対して、ジラウリン酸ジブチルスズ(II)、オクチル酸スズ(II)、ナフテン酸鉛などの金属酸化物を触媒として加えてもよい。

【0031】また、本発明のゲル状イオン伝導性電解質には、(A)成分であるカーボネート基を有するポリウレタンの他に、他の樹脂成分を混合して用いてもよく、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド酸、アルキド樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体等のイオン伝導性高分子、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン(登録商標)系ラテックス、ポリアクリロニトリル等、が挙げられる。これらの他の樹脂の配合割合は(A)成分であるカーボネート基を有するポリウレタン100重量部に対して10~100重量部とすることが好ましい。

【0032】本発明のゲル状イオン伝導性電解質の

(A)成分のカーボネート基を有するポリウレタンの重量平均分子量は10, 000~3, 000, 000が好ましく、11, 000~2, 000, 000がより好ましい。重量平均分子量が10, 000未満では、電極への塗布時にはじきが発生し気泡が入り込むため、成膜性が悪化する傾向がある。また、3, 000, 000を超えると、塗りムラが発生し膜厚均一性が悪化し、良好な充放電特性が得られなくなる傾向がある。

【0033】(A)成分であるカーボネート基を有するポリウレタンの使用量は(A)及び(B)の総量100重量部に対して3~98重量部であることが好ましく、5~96重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が3重量部未満では、膜の機械的強度が弱くなる傾向があり、98重量部を超えるとイオン伝導率が十分でなく電池としての充放電容量が低下する傾向がある。

【0034】本発明における(B)成分である電解液は、通常、液体溶媒及び電解質塩からなる。本発明に用いられる液体溶媒としては、化学的に安定なものであれば特に制限はなく、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコ

ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジグリム、トリグリム、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、トリオキサン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、ブチロラクトン、プロピロラクトン等のラクトン化合物等の有機溶媒等が挙げられる。電解質塩の溶解度の見地からは、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0035】本発明に用いられる電解質塩としては、例えば、無機酸、有機酸、無機塩、有機塩などが挙げられる。上記無機酸及び無機塩としては、例えば、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、これらの無機酸を中和して得られる無機塩などが挙げられる。上記有機酸及び有機塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘptaフルオロプロピルスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、セチルスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、ポリ(ビニル)スルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、フェノールジスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、2-スルホ安息香

酸、3-ニトロベンゼンスルホン酸、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-イソプロピルベンゼンスルホン酸、スルホコハク酸、スルホグルタル酸、スルホアジピン酸、スルホピメリン酸、スルホスベリン酸、スルホアゼライン酸、スルホセバシン酸、2-スルホ-3-メチルエチルジカルボン酸等の有機酸、これらの有機酸を中和して得られる有機塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。また、無機塩、有機塩等の塩型電解質塩のカチオンとしては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。これらのカチオンは使用する用途によっては好ましい種類が異なり、本発明のゲル状イオン伝導性電解質をリチウム電池に使用する場合は、例えば、添加する電解質塩としてリチウム塩を用いることが好ましい。特に、リチウム電池として利用する場合、広い電位窓を有することが必要であり、電解質塩として電気化学的に安定なリチウム塩が好ましく、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ があり、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ がより好ましい。

【0036】(B)成分である電解液中、電解質塩の濃度は0.1~1.5モル/リットルであることが好ましく、0.1~5モル/リットルあることがより好ましい。

【0037】(B)成分である電解液の使用量は、

(A)及び(B)の総量100重量部に対して98~3重量部であることが好ましく、96~5重量部であることがより好ましい。使用量が3重量部未満ではイオン伝導性が十分でなく電池としての充放電容量が低下する傾向があり、98重量部を超えるとゲル状イオン伝導性電解質の機械的強度が低下する傾向がある。

【0038】また、本発明のゲル状イオン伝導性電解質には、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する光重合性化合物を配合してもよく、特に制限はないが、例えば、多価アルコール(エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドで変性したものでもよい)に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ又はジプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス

[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ又はポリプロポキシ)フェニル]プロパン等、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等から得られるエステル化合物等が用いられ、更にはウレタン骨格をもったウレタンジ(メタ)アクリレート化合物等も用いることができ、いずれにしても、光照射、電子線照射、又は加熱により重合するものであればよい。

【0039】エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する光重合性化合物の使用量は、(A)及び(B)の総量100重量部に対して0~97重量部、好ましくは0~95重量部、より好ましくは3~93重量部の範囲であることが好ましい。97重量部を超えると膜がもろくなり、充放電中、電極が短絡し電池のサイクル特性が悪化する傾向がある。

【0040】また、本発明の本発明のゲル状イオン伝導性電解質には、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する光重合性組成物の使用と合わせて光重合開始剤又は熱重合開始剤を添加してもよく、光重合開始剤として例えば、ベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラメチル(又はテトラエチル)-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フエナントレンキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、その他2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2,4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。また、熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル及びその誘導体、ヒドロペルオキシド及びその誘導体、クミルペルオキシド及びその誘導体等のジアルキル(アリル)ペルオキシド類、ジアセチルペルオキシド及びその誘導体等のジアシルペルオキシド類、ペルオキシケタール類、ペルオキシエステル類、ペルオキシカルボナート類等の有機過酸化化合物あるいはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等の公

知の熱重合触媒が挙げられる。これらは 1 種類単独で、もしくは 2 種類以上混合して用いることができる。光重合開始剤の使用量は (A) 及び (B) の総量 100 重量部に対して 0~15 重量部であることが好ましく、0~12 重量部であることがより好ましく、0.01~12 重量部であることが更に好ましい。15 重量部を超えると、露光の際に材料の表面での光吸収が増大し、十分な硬度が得られなくなる傾向がある。熱重合開始剤の使用量は (A) 及び (B) の総量 100 重量部に対して 0~12 重量部であることが好ましく 0~10 重量部であることがより好ましく、0.01~10 重量部であることが更に好ましい。使用量が 10 重量部を超えると、電解質の保存安定性が悪化する傾向がある。

【0041】さらに、本発明のゲル状イオン伝導性電解質には、アルミナ、シリカ、タルク、硫酸バリウム等の微粒状充填剤、ピクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤を含有させてもよい。

【0042】本発明のゲル状イオン伝導性電解質は、必要に応じて光照射、電子線照射、又は加熱してゲル化させても良い。露光の際用いられる活性光線としては、例えばカーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド等が挙げられる。露光量は、 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$  以上であることが好ましく、 $15\text{ mJ}/\text{cm}^2$  以上であることがより好ましく、 $25\text{ mJ}/\text{cm}^2$  以上であることが特に好ましい。露光量が  $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$  未満の場合は、光硬化が十分に進行せず、膜強度が低下する傾向がある。加熱温度は、 $20\sim 250^\circ\text{C}$  であることが好ましく、 $30\sim 200^\circ\text{C}$  であることがより好ましく、 $40\sim 150^\circ\text{C}$  であることが特に好ましい。加熱温度が  $20^\circ\text{C}$  未満の場合は、ゲル化が十分に進行せず、膜強度が低下する傾向がある。また、加熱温度が  $250^\circ\text{C}$  を超える場合は、電解質層中の液体溶媒が揮発してイオン伝導性が低下する傾向がある。加熱時間は、5 秒~120 分間好ましくは 5~90 分間行なうことが好ましい。加熱時間が 5 秒未満の場合は、ゲル化が十分に進行せず、膜強度が低下する傾向がある。また、加熱時間が 120 分を超える場合は、電解質層中の液体溶媒が揮発してイオン伝導性が低下する傾向がある。何れにしても加熱条件は、熱硬化性、熱による不溶性、液体溶媒の揮発性、膜強度、イオン伝導性のバランスから調整できる。

【0043】本発明のゲル状イオン伝導性電解質には、必要に応じて、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート等の可塑剤、ビスマレイミド等の熱架橋剤、熱発色防止剤、リン酸エステル系難燃剤、安定剤、ベンゾトリアゾール等の密着性付与剤、シリコン系のレベリング剤、ベンゾキノンの酸化防止剤などを、ゲル状イオン伝導性電解質の総量 100 重量部に対して、0.001~40 重量部含有させることが好ましい。

【0044】本発明のゲル状イオン伝導性電解質で電解質層を形成する場合、その厚みは、用途により異なるが、 $1\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$  であることが好ましく、 $2\sim 500\text{ }\mu\text{m}$  であることがより好ましく、 $3\sim 300\text{ }\mu\text{m}$  であることが特に好ましい。この厚みが  $1\text{ }\mu\text{m}$  未満では工業的に塗工困難であり、 $1000\text{ }\mu\text{m}$  を超える場合では作製した電池の充放電特性が十分でない傾向がある。

【0045】本発明における電解質のイオン伝導性は、 $10^{-7}\sim 10^{-2}\text{ S}/\text{cm}$  であることが好ましく、 $10^{-6}\sim 9\times 10^{-3}\text{ S}/\text{cm}$  であることがより好ましく、 $10^{-5}\sim 8\times 10^{-3}\text{ S}/\text{cm}$  であることが特に好ましい。

【0046】本発明のゲル状イオン伝導性電解質を用いた電池は、前記ゲル状イオン伝導性電解質を介して正極及び負極が接合することで構成される。上記電池がリチウム電池の場合、電解質中にリチウム塩が含有されていることが好ましい。この際、電池の正極及び負極としてリチウムの吸蔵放出が可能な物質を用いる。上記正極としては、負極に対し高い電位を有する材料であれば特に制限がなく、電子伝導性高分子化合物部分が正極活物質材料として働くためそれ単独で用いても良いが、以下に示す正極材料を併用しても良い。上記正極材料としては、例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$  ( $0<x<1$ 、MはCo、Ni、Mn、Fe等の複合体)、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0<y<2$ )、 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0<x<1$ )、 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0<y<2$ )、 $\text{Li}_{1-x'}\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $0<x'<1$ 、2)等の酸化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-z}\text{NbSe}_3$  ( $0<z<3$ )等の金属カルコゲナイド、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物などが挙げられる。上記負極としては、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いることができ、例えば、金属リチウム、アルミ・リチウム合金、マグネシウム・アルミ・リチウム合金等の金属リチウム、 $\text{AlSb}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 等の金属間化合物、グラファイト、コークス、低温焼成高分子等の炭素系材料、 $\text{SnM}'$ 系酸化物 ( $\text{M}'$ はSi、Ge、Pb等を示す)、 $\text{Si}_{1-y}\text{M}''\text{yO}_z$  ( $\text{M}''$ はW、Sn、Pb、B等を示す)等の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、 $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{FeN}_4$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{NiN}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{BN}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{SiN}_3$ 等の窒化物などのセラミックスなどが挙げられる。なお、リチウムイオンを負極で還元して金属リチウムとして利用する場合は、電子伝導性を有する材料であれば良いので上記には限定されない。上記正極及び負極は、上記の材料を所定の形状に成形加工することが好ましく、電極の形状としては、例えば、連続体、粉末材料のバインダー分散体等が挙げられる。上記連続体の成形加工方法としては、例えば、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、溶融加工、焼結、圧縮等の成形加工方法

が挙げられる。また、粉末材料のバインダー分散体の成形加工方法としては、例えば、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成形する成形加工方法等が挙げられる。上記バインダー材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のイオン伝導性高分子、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン系ラテックス等の非イオン伝導性高分子、呉羽化学工業（株）製KF1000などが用いられる。また、重合性単量体や架橋剤を添加しておき、成形加工後に重合、架橋させることもできる。さらにバインダーの強度向上、変性等の見地から電子線、γ線、紫外線等の輻射エネルギーを照射することもできる。また、正極及び負極材料の電子移動を行うために電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができ、例えば、集電体を基板として上記成形加工方法で成形し、電極とすることができる。

【0047】電池の形状は、正極と負極とが電解質膜を介して接合した構造を有し、例えば、膜状の構成要素を順次積層した正極／電解質膜／負極を単位としてシート状、ロール状等の構造とすることができ、電池の形態は、コイン型、シート又はフィルム型、円筒型、角型など、任意の形態であってよい。例えば、外装体としてポリプロピレン／変性ポリプロピレン／アルミニウムからなるアルミラミネート材で正極／電解質膜／負極からなる積層体を挟み込み、シールすることで、可とう性がある薄い電池を製造することができる。また、電池単位の電極同士を並列又は直列に接続した組み電池とすることも可能である。特に、直列接続数によって電圧を増加させることができる特徴を有する。

【0048】本発明のゲル状イオン伝導性電解質は、電気化学的デバイスに使用することができる。上記電気化学的デバイスとは、例えば、電気化学的変化によりエネルギーを蓄積、増減、放出等するものであれば特に制限はなく、リチウム電池、ニッケル水素電池、燃料電池等の電池、電気化学センサーなどの電気化学的デバイス等が挙げられる。また、本発明のゲル状イオン伝導性電解質は、電位差による色調変化を発現することから室内温度調整用の調光ガラス等の調光材料、記録材料などの光電気化学的デバイス、これらを応用した機器などにも応用できる。

#### 【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0050】合成例1

攪拌機、温度計、窒素導入管、塩化カルシウム乾燥管のついた還流冷却機を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、1，4-ブタンジオール0.9g、ポリカーボネートジオール（PLACCEL CD-220）39.6g、反応溶媒として蒸留したジメチルホルムアミド1リットルを入れた。十分に窒素置換してから窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗に付け替え、これ

にヘキサメチレンジイソシアネート5gを入れた。かき混ぜながら加熱し、還流が始まったら滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しく攪拌した。残りは3時間にわたって滴下し、さらに1時間還流し、室温まで冷却した。得られた樹脂溶液にメタノール3000gを注入し、樹脂固形分を沈殿させた。さらにメタノールで数回洗った後、100℃で8時間加熱乾燥した。

#### 【0051】合成例2

攪拌機、温度計、窒素導入管、塩化カルシウム乾燥管のついた還流冷却機を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、1，4-ブタンジオール1.1g、ポリカーボネートジオール（PLACCEL CD-220PL）39.6g、反応溶媒として蒸留したジメチルホルムアミド1リットルを入れた。十分に窒素置換してから窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗に付け替え、これにメチレンビス（4-フェニルイソシアネート）7.5gと蒸留したジメチルホルムアミド100mlを入れた。かき混ぜながら加熱し、還流が始まったら滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しく攪拌した。残りは3時間にわたって滴下し、さらに1時間還流し、室温まで冷却した。得られた樹脂溶液にメタノール3000gを注入し、樹脂固形分を沈殿させた。さらにメタノールで数回洗った後、100℃で8時間加熱乾燥した。

#### 【0052】合成例3

攪拌機、温度計、窒素導入管、塩化カルシウム乾燥管のついた還流冷却機を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、1，4-ブタンジオール2.68g、反応溶媒として蒸留したジメチルホルムアミド1リットルを入れた。十分に窒素置換してから窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗に付け替え、これにヘキサメチレンジイソシアネート5gを入れた。かき混ぜながら加熱し、還流が始まったら滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しく攪拌した。残りは3時間にわたって滴下し、さらに1時間還流し、室温まで冷却した。得られた樹脂溶液にメタノール3000gを注入し、樹脂固形分を沈殿させた。さらにメタノールで数回洗った後、100℃で8時間加熱乾燥した。

#### 【0053】合成例4

攪拌機、温度計、窒素導入管、塩化カルシウム乾燥管のついた還流冷却機を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、1，4-ブタンジオール2.9g、反応溶媒として蒸留したジメチルホルムアミド1リットルを入れた。十分に窒素置換してから窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗に付け替え、これにメチレンビス（4-フェニルイソシアネート）7.5gと蒸留したジメチルホルムアミド100mLを入れた。かき混ぜながら加熱し、還流が始まったら滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しく攪拌した。残りは3時間にわたって滴下し、さらに1時間還流し、室温まで冷却した。得られた樹脂溶液にメタノール3000gを注入し、樹脂固形分

を沈殿させた。さらにメタノールで数回洗った後、100℃で8時間加熱乾燥した。

#### 【0054】正極材の作製方法

セルシード（日本化学工業社製コバルト酸リチウム）、LB270（日本黒鉛社製黒鉛）及びKF1120（呉羽化学工業社製ポリフッ化ビニリデン）を80：10：10体積%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。厚さ20μmのアルミニウム箔にこの溶液を塗布、乾燥した。合剤塗布量は、289g/m<sup>2</sup>であった。合剤かさ密度が3.6g/cm<sup>3</sup>になるようにプレスし、1cm×1cmに切断して正極を作製した。

#### 【0055】負極材の作製方法

カーボトロンPE（呉羽化学工業社製非晶性カーボン）及びKF1120（呉羽化学工業社製ポリフッ化ビニリデン）とを90：10体積%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。厚さ20μmの銅箔にこの溶液を塗布、乾燥した。合剤塗布量は、98g/m<sup>2</sup>であった。合剤かさ密度が1.1g/cm<sup>3</sup>になるようにプレスし、1cm×1cmに切断して負極を作製した。

【0056】材料の調合、25℃でのイオン伝導率、初期放電容量及びサイクル特性の評価は、すべてアルゴン雰囲気下のグローブボックスで行った。

#### 【0057】実施例1

合成例1で得られた樹脂を含む表1に示す樹脂溶液1を25μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥機中80℃、15分間加熱乾燥した。次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機株式会社製SX-UI250HQ）で露光量が1J/cm<sup>2</sup>となるように露光した。樹脂膜の厚さは、約60μmであった。さらに、得られた樹脂膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がし、80℃で120分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに1時間放置した。次に、得られた樹脂膜を、グローブボックス内で、1M LiBF<sub>4</sub>のエチルカーボネート及びジメチルカーボネート（エチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1：容積比）溶液に25℃で90分間浸漬し、ゲル状イオン伝導性電解質を得た。得られた実施例1によるゲル状イオン伝導性電解質の機械的強度、25℃でのイオン伝導率を評価した結果を表2に示す。また、得られたゲル状イオン伝導性電解質を上記正極及び負極で重ね合わせ、1.1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固定し電気化学セルとした。初期放電容量、サイクル特性を評価した結果を表2に示す。

#### 【0058】実施例2

合成例2で得られた樹脂を含む表1に示す樹脂溶液2を厚さ1.5mmのガラス板上に適量垂らし、厚さ0.5mmのシリコンゴムスペーサーを介し、もう一方のガラス板で挟み込んだ。次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電

機株式会社製SX-UI250HQ）で露光量が1J/cm<sup>2</sup>となるように露光し、ゲル状イオン伝導性電解質を得た。得られた実施例2によるゲル状イオン伝導性電解質の機械的強度、25℃でのイオン伝導率を評価した結果を表2に示す。また、得られたゲル状イオン伝導性電解質を上記正極及び負極で重ね合わせ、1.1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固定し電気化学セルとした。初期放電容量、サイクル特性を評価した結果を表2に示す。

#### 【0059】実施例3

合成例1で得られた樹脂を含む表1に示す樹脂溶液3を25μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥機中80℃/15分間及び100℃/20分間の加熱により乾燥及び熱硬化反応を行った。次に、樹脂膜の厚さは、約65μmであった。さらに、得られた樹脂膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がし、80℃で120分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに1時間放置した。次に、得られた樹脂膜を、グローブボックス内で、1M LiPF<sub>6</sub>のエチルカーボネート及びジメチルカーボネート（エチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1：容積比）溶液に25℃で60分間浸漬し、ゲル状イオン伝導性電解質を得た。得られた実施例3によるゲル状イオン伝導性電解質の機械的強度、25℃でのイオン伝導率を評価した結果を表2に示す。また、得られたゲル状イオン伝導性電解質を上記正極及び負極で重ね合わせ、1.1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固定し電気化学セルとした。初期放電容量、サイクル特性を評価した結果を表2に示す。

#### 【0060】実施例4

合成例1で得られた樹脂を含む表1に示す樹脂溶液4を25μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥機中80℃/20分間及び150℃/20分間の加熱による乾燥を行った。樹脂膜の厚さは、約80μmであった。さらに、得られた樹脂膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がし、80℃で120分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに1時間放置した。次に、得られた樹脂膜を、グローブボックス内で、1M LiPF<sub>6</sub>のγ-ブチロラクトン溶液に25℃で70分間浸漬し、ゲル状イオン伝導性電解質を得た。得られた実施例4によるゲル状イオン伝導性電解質の機械的強度、25℃でのイオン伝導率を評価した結果を表2に示す。また、得られたゲル状イオン伝導性電解質を上記正極及び負極で重ね合わせ、1.1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固定し電気化学セルとした。初期放電容量、サイクル特性を評価した結果を表2に示す。

#### 【0061】実施例5

合成例1で得られた樹脂を含む表1に示す樹脂溶液5を25μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥機中80℃/10分間及び15



0℃/20分間の加熱による乾燥を行った。樹脂膜の厚さは、約80μmであった。さらに、得られた樹脂膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がし、80℃で120分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに1時間放置した。次に、得られた樹脂膜を、グローブボックス内で、1M LiBF<sub>4</sub>のγ-ブチロラクトン溶液に25℃で80分間浸漬し、ゲル状イオン伝導性電解質を得た。得られた実施例5によるゲル状イオン伝導性電解質の機械的強度、25℃でのイオン伝導率を評価した結果を表2に示す。また、得られたゲル状イオン伝導性電解質を上記正極及び負極で重ね合わせ、1.1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固定し電気化学セルとした。初期放電容量、サイクル特性を評価した結果を表2に示す。

#### 【0062】実施例6

Aldrich社試薬樹脂（試薬No. : 41833-1）（Copolymer of poly(1,6-hexyl-1,2-ethylcarbonate) diol, 4,4'-methylenebis-(phenylisocyanate) and 1,4-butanediol）が固形分量で20%となるようにジメチルホルムアミド溶解し樹脂溶液を作製し、50μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥機中80℃/15分間及び150℃/20分間の加熱による乾燥を行った。樹脂膜の厚さは、約100μmであった。さらに、得られた樹脂膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がし、80℃で120分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに1時間放置した。次に、得られた樹脂膜を、グローブボックス内で、1M LiPF<sub>6</sub>のエチルカーボネート及びジメチルカーボネート（エチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1：容積比）溶液に25℃で80分間浸漬し、ゲル状イオン伝導性電解質を得た。得られた実施例6によるゲル状イオン伝導性電解質の機械的強度、25℃でのイオン伝導率を評価した結果を表2に示す。また、得られたゲル状イオン伝導性電解質を上記正極及び負極で重ね合わせ、1.1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固定し電気化学セルとした。初期放電容量、サイクル特性を評価した結果を表2に示す。

#### 【0063】実施例7

実施例1で得られたゲル状イオン伝導性電解質を上記正極とリチウム箔とで挟み込み、1.0kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固定し電気化学セルとした。次に、正極材のアルミニウム部及び負極リチウムから銅線によりリード線を取り、ポリプロピレン/変性ポリプロピレン/アルミニウムからなるアルミラミネート材で得られた電気化学セル

を挟み込み、90℃、1.0kg/cm<sup>2</sup>の圧力でシールしてアルミラミネート電池を得た。得られた実施例7による放電容量、サイクル特性を評価した結果を表2に示す。

#### 【0064】比較例1

合成例3で作製した表1に示す樹脂溶液6を使用すること以外は、実施例1と同様の方法で行った。

#### 【0065】比較例2

合成例4で作製した表1に示す樹脂溶液7を使用すること以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0066】実施例及び比較例で作製した電解質及びそれを用いた評価電池について機械的強度、25℃でのイオン伝導率、初期放電容量、サイクル特性を評価した。それぞれの評価方法を以下に示す。

〔機械的強度〕2cm×2cm、厚さ500μmのゲル状イオン伝導性電解質を、折り曲げた時の状態を以下のように評価した：

○・・・180度折り曲げても割れは生じず、形状を元に戻す弾性を有する。

×・・・45度折り曲げても割れは生じないが、それ以上折り曲げると割れる。

〔25℃でのイオン伝導率〕ゲル状イオン伝導性電解質をスレンレス板で挟み込み、測定用セルを作製し、25℃において得られた測定用セルの電極間に交流を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて行い、コール・コールプロットの実数インピーダンス切片から計算した。

〔初期放電容量〕25℃において得られた電気化学セルを用いて電流密度0.02mA/cm<sup>2</sup>、カットオフ電圧が充電時3.5V、及び放電時が2.0Vの条件で東洋システム社製トスカット3100Aシステムを用いて充放電特性評価を行い、放電容量を求めた。

〔サイクル特性〕上記充放電を繰り返し行い、初期の放電容量が70%となったサイクル数で表した。

【0067】表2から、本発明になるゲル状イオン伝導性電解質を用いて特性評価を行った場合（実施例1～実施例6）、本発明の範囲外の方法でゲル状イオン伝導性電解質を形成させ特性評価を行った場合（比較例1～比較例2）に比べて、機械的強度に優れ、サイクル特性が向上することが分かった。また、実施例1～5で用いた電気化学セルは、25℃でのイオン導電性、及び初期放電容量に優れ、最も良好な電気化学セルであった。また、実施例7で作製した電池は、初期放電容量、サイクル特性に優れ、良好な電池であった。

#### 【0068】

#### 【表1】

材料		樹脂溶液						
		1	2	3	4	5	6	7
(A) 成分	合成例1で作製した樹脂	1	—	1	1	1	—	—
	合成例2で作製した樹脂	—	1	—	—	—	—	—
	合成例3で作製した樹脂	—	—	—	—	—	1	—
	合成例4で作製した樹脂	—	—	—	—	—	—	1
(B) 成分	1M LiBF <sub>4</sub> のγ-ブチロラクトン溶液	—	6	—	—	—	—	6
光重合性組成物	BPE-200(新中村化学工業社製EO変性ビスフェノールAメタクリレートの商品名)	0.5	—	0.5	0.5	—	0.5	—
	APG-400(新中村化学工業社製ポリプロピレングリコール400アクリレートの商品名)	—	0.3	—	—	—	—	0.3
光重合開始剤	KAYACURE BP(ベンゾフェノン、日本化薬社製)	0.03	0.03	—	—	—	0.03	0.03
	EAB(4,4'-ビス(2,6-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、和光純薬社製)	0.001	0.001	—	—	—	0.001	0.001
熱重合開始剤	パーヘキシン 25B (日本油脂社製)	—	—	0.01	—	—	—	—
無機充填剤	AEROSIL50 (日本アエロジル社製シリカ微粉末)	2	—	—	—	—	—	2
	AL160SG3 (昭和電工社製アルミナ微粉末)	—	6	—	—	—	—	—
有機溶剤	アセトニトリル	5.5	—	5.5	5.5	5.5	5.5	—

(表中の数字は (A) 成分を1とした重量比を示す。)

【0069】

30 【表2】

項目	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
樹脂溶液	樹脂溶液1	樹脂溶液2	樹脂溶液3	樹脂溶液4	樹脂溶液5	—	—	樹脂溶液6	樹脂溶液7
機械的強度	○	○	○	○	○	○	—	×	×
イオン伝導率 (S/cm)	$9 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	—	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
初期放電容量 (mAh)	2.9	2.7	2.8	2.0	2.7	2.6	2.6	2.1	2.7
サイクル特性 (回)	180	100	50	85	120	120	120	6	5

【0070】

【発明の効果】本発明により、機械的強度が高く外部応力に対する形状維持性に優れるゲル状イオン伝導性電解質が得られた。また、本発明のゲル状イオン伝導性電解

質を用いた電池及び電気化学的デバイスは、薄膜化、積層形成が可能で、パッケージの寸法精度に優れ、簡略化及び軽量化が可能である。

フロントページの続き

(72) 発明者 真下 清孝

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 上原 秀秋

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 5G301 CA16 CA30 CD01

5H029 AJ11 AJ14 AJ15 AK03 AL08

AM03 AM05 AM07 AM16 BJ02

BJ03 BJ04 BJ12 DJ04 DJ09

EJ12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**